

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 2/38, 220/18, 220/10, 293/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/37507
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juni 2000 (29.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/10015 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 58 708.2 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE 199 09 803.4 5. März 1999 (05.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; D-48165 Münster (DE). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREMSER, Wolfgang [DE/DE]; Am Brook 10, D-48165 Münster (DE). STRICK- MANN, Frank [DE/DE]; Südstrasse 25, D-48565 Steinfurt (DE). BENDIX, Maximilian [DE/DE]; Von-Steinfurtstrasse 20, D-59302 Oelde (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, D-55270 Ober-Olm (DE). RAETHER, Roman, Benedikt [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 27, D-67117 Limburgerhof (DE). CHRISTIE, David [AU/DE]; Nietzschestrasse 11, D-68165 Mannheim (DE).		(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLYMER REACTION PRODUCT			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYMEREN UMSETZUNGSPRODUKTS			
<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} R_3 \quad R_1 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_4 \quad R_2 \end{array} \quad (I)$ </div>			
(57) Abstract			
<p>A method for producing a reaction product (A) comprising the following step (i): (iv) a reaction mixture comprising at least one radically reactable monomer (a) is reacted in radical conditions in the presence of at least one radical initiator and a compound of formula (I), wherein R₁-R₄ represent independently from each other hydrogen, a respectively unsubstituted or substituted alkyl radical, a cycloalkyl radical, an aralkyl radical, an unsubstituted or substituted aromatic hydrocarbon radical, under the proviso that at least two from R₁-R₄ represent an unsubstituted or substituted aromatic hydrocarbon radical.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die folgende Stufe (i) umfaßt: (iv) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung der Formel (I), wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, in wäßriger Phase.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5 **Verfahren zur Herstellung eines polymeren Umsetzungsprodukts**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A) durch Reaktion unter radikalischen Bedingungen mindestens eines radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart
10 mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), wie nachstehend definiert, in wäßriger Phase, dieses Umsetzungsprodukt an sich, ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers unter Verwendung dieses Umsetzungsprodukts, sowie deren Verwendung in Polymerdispersionen.

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der radikalischen
15 Polymerisation, die Merkmale aufweist, die typisch für ein lebendes Polymerisationssystem sind, wobei das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell in der Lage ist, Umsetzungsprodukte bzw. Polymere bereit zu stellen, die eine enge Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) aufweisen können. Darüber hinaus können durch entsprechende Auswahl an Monomeren und ggf. aufeinanderfolgende
20 Zugabe von verschiedenen Monomeren sowohl unverzweigte als auch verzweigte Homo- und Copolymere sowie Blockcopolymere hergestellt werden. Dabei betrifft die vorliegende Erfindung neben den Polymeren an sich auch ein in einer ersten Stufe erhaltenes Umsetzungsprodukt.

Seit einigen Jahren besteht ein starkes Interesse an Verfahren bzw.
25 Verfahrenskonzepten, die sich zur Herstellung einer Vielzahl von Polymeren eignen und es ermöglichen, derartige Polymere mit vorbestimmter Struktur, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung bereit zu stellen.

So beschreibt die WO 98/01478 ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, bei dem das umzusetzende Monomer, das insbesondere unter Vinylmonomeren
30 und ungesättigte Gruppen aufweisenden Säurederivaten, wie z.B. Anhydride,

Ester und Imide der (Meth)acrylsäure ausgewählt wird, in Gegenwart eines radikalischen Starters und einer Thiocarbonylthio-Verbindung als Kettenübertragungsmittel umgesetzt wird.

Die WO 92/13903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit
5 einem niedrigen Molekulargewicht durch Radikalkettenpolymerisation von einem oder mehreren Monomeren in Gegenwart eines Gruppenübertragungsmittels, wie darin definiert, das eine C-S-Doppelbindung aufweist. Ausweislich dieser Druckschrift wirken die dort beschriebenen, eine C-S-Doppelbindung aufweisenden Verbindungen nicht nur als Kettenübertragungsmittel, sondern auch
10 als Wachstumsregler, so daß es gemäß dieser Druckschrift lediglich möglich ist, in Gegenwart dieser Verbindung Polymere mit niedrigem Molekulargewicht herzustellen.

Ein Verfahren zur Radikalkettenpolymerisation ungesättigter Monomere in wäßrigem Medium und in Anwesenheit eines Makromonomers mit einer -CH₂-
15 C(X)=CH₂-Endgruppe, in der X wie darin definiert ist, wird in der WO 93/22351 beschrieben. Ausweislich der Beispiele dieser Anmeldung werden dort jeweils verschiedene (Meth)acrylate bzw. (Meth)acrylsäure und ggf. Monomere wie Styrol unter Emulsions- oder Suspensionspolymerisations-Bedingungen umgesetzt.

20 Die WO 93/22355 betrifft ein Verfahren zur Herstellung vernetzbarer Polymere unter Verwendung eines Makromonomers wie in der WO 93/22351 beschrieben.

Die WO 96/15157 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung, in dem ein Vinylmonomer, wie darin definiert, mit einem ebenfalls Vinyl-terminierten
25 Makromonomer in Anwesenheit eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

Ferner betrifft die WO 98/37104 die Herstellung von bzgl. des Molekulargewichts kontrollierten Polymeren, u.a. solchen auf Acrylat-Basis, durch radikalische Polymerisation von entsprechenden Monomeren unter Verwendung eines darin näher definierten Kettenübertragungsmittels mit einer C-C-Doppelbindung und

- 3 -

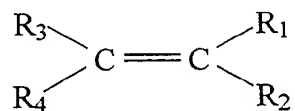
Resten, die diese Doppelbindung bzgl. der radikalischen Anlagerung von Monomeren aktivieren.

Eine Radikalkettenpolymerisation bzw. -copolymerisation mit einem ungesättigten Oligo(methylmethacrylat) mit Ethylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat als Copolymere wird in einem wissenschaftlichen Artikel in J. Macromol. sci.-chem., A 23 (7), 839-852 (1986) beschrieben.

In Anbetracht dieses Standes der Technik lag die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein neues Verfahren zur Herstellung eines ebenfalls u.a. als Makroinitiator verwendbaren Umsetzungsprodukts bereit zu stellen, das zum einen selbst als Emulgator oder Dispergator anwendbar ist und mit dessen Hilfe auch weitere radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere umgesetzt werden können, um zu weiteren, gegebenenfalls anders zusammengesetzten Polymeren zu gelangen. Ferner lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine gezielte Einstellung von Eigenschaften von Polymeren und dadurch eine vielseitige Einsatzmöglichkeit solcher Polymere, die erhältlich sind durch einfache radikalische Polymerisation, zu ermöglichen, insbesondere durch Herstellung von Blockstrukturen mittels radikalischer Polymerisation bereitzustellen.

Diese und weitere Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die folgende Stufe (i) umfaßt:

- (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel

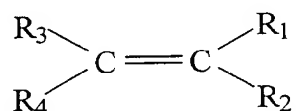


- 4 -

wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlen-wasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens
5 zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,
in wäßriger Phase,
gelöst.

10 Ferner betrifft die Erfindung ein Umsetzungsprodukt (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:

(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktions-
gemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbaren
15 Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen
Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel



wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,
einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest,
20 Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen
substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,
mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen
unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen
Kohlenwasserstoffrest darstellen,
25 in wässriger Phase.

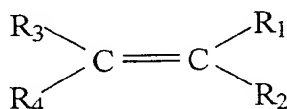
Im Rahmen des obigen erfindungsgemäßen Verfahrens können alle radikalisch umsetzbaren, Monomere als Monomer (a) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Monomer (a) solche radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Verbindungen eingesetzt, die eine hydrophile Gruppe, wie z.B. eine Carboxylgruppe umfassen. Weiter bevorzugt handelt es sich bei den Monomeren (a) um hydrophile, radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere, d.h. um Monomere, deren Löslichkeit in Wasser höher als die von Styrol ist. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener hydrophiler Monomere, sowie Gemische aus mindestens einem hydrophilen Monomer und mindestens einem hydrophoben Monomer im Reaktionsgemisch gemäß Stufe (i) vorhanden sein. Im einzelnen sind als Monomere (a) zu nennen:

Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat (alle Isomere), Butylmethacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Methacrylsäure, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Methacrylnitril, alpha-Methylstyrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Butylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Acrylsäure, Benzylacrylat, Phenylacrylat, Acrylnitril, Styrol, funktionalisierte Methacrylate; Acrylsäuren und Styrole, ausgewählt unter Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylmethacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylmethacrylat, Triethylenglycolmethacrylat, Itaconanhydrid, Itaconsäure, Glycidylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-n-Butylmethacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, N-tert-Butylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), paramethylstyrol, p-Vinylbenzolsulfonsäure, Trimethoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopro-

poxymethylsilylpropylmethacrylat, Dimethoxysilylpropylmethacrylat,
 Diethoxysilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat,
 Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat,
 Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilyl-
 5 propylacrylat, Diethoxymethylsilylpropylacrylat, Dibutoxymethylsilyl-
 propylacrylat, Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, Dimethoxysilyl-
 propylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropylacrylat, Diisopro-
 poxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid,
 Vinylbromid, sowie Gemische vorstehend genannter Monomere.

- 10 Vorzugsweise finden als ein erstes Monomer (a') Acryl- oder Methacrylsäure, ein
 C₁- bis C₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein
 substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder
 mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a') mit mindestens
 einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (a)
 15 Verwendung.

Weiterhin wird erfindungsgemäß bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts
 (A) eine Verbindung (I) der Formel



- verwendet, wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen
 20 jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest,
 einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest
 darstellen, wobei es erfindungsgemäß erforderlich ist, daß mindestens zwei der R₁
 bis R₄ einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen
 Kohlenwasserstoffrest darstellen.

- 25 Auch hier sind prinzipiell alle Verbindungen der o.g. Formel erfindungsgemäß
 einsetzbar. Vorzugsweise werden als Verbindung (I) Diphenylethylen,
 Dinaphthalinethylen, 4,4-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4-

Vinylidenbis(amino-benzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, weiter bevorzugt Diphenylethylen eingesetzt. Weiterhin können substituierte Diphenylethylene, die entweder an einem oder beiden aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden
5 Substituenten, wie z.B. tert.-Butyl-, Benzyl- oder CN-Gruppen substituiert sind, oder ein Alkoxydiphenylethylen, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy- oder tert.-Butyloxydiphenylethylen, analoge Thio- oder Aminverbindungen, eingesetzt werden.

Darüber hinaus wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens
10 eines radikalischen Initiators durchgeführt, wobei hier oxidierende radikalische Initiatoren bevorzugt sind. Vorzugsweise sollte der Initiator wasserlöslich sein. Im allgemeinen können jedoch alle bei der Radikalkettenpolymerisation herkömmlicherweise verwendeten Azo- und/oder Peroxo-Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind in der WO 98/01478 auf S. 10, Z.
15 17-34 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Vorzugsweise werden oxidierende radikalische Initiatoren, wie z.B. Kalium-, Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat, oder eine Kombination eines herkömmlichen, d.h. eines nicht oxidierenden Initiators mit H_2O_2 , eingesetzt.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine vergleichsweise große Menge an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil an radikalischem Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomers (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt
25 das Verhältnis Initiator zu Verbindung (I) 3:1 bis 1:3, weiter bevorzugt 2:1 bis 1:2, und insbesondere 1,5:1 bis 1:1,5.

Die oben beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) wird in wäßriger Phase, wobei hier Wasser oder Gemische von Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, wie z.B. THF und Ethanol bevorzugt sind, durchgeführt. Es ist jedoch auch
30 möglich die Umsetzung in Gegenwart eines Gemischs aus Wasser und einem

nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, z.B. einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, durchzuführen.

In einer weiteren Ausführungsform wird die obige Reaktion gemäß Stufe (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Dabei sind als niedermolekulare
5 Basen prinzipiell alle niedermolekularen Basen zu verwenden, wobei NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon bevorzugt und Ammoniak und Di- und Triethanolamin besonders bevorzugt sind.

Die Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb
10 Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 150 °C, weiter bevorzugt 70 bis 120 °C und insbesondere 80 bis 110 °C gewählt wird.

Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten
15 werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt ≤ 2 , insbesondere $\leq 1,5$ und in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisses Monomere (a) zu
20 Verbindungen (I) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das erhaltene Molekulargewicht.

Die Umsetzung gemäß Stufe (i) kann auch in Gegenwart einer oberflächenaktiven
25 Substanz durchgeführt werden.

Das in der Reaktion gemäß (i) erhaltene Umsetzungsprodukt, das in der Regel in Form eines wäßrigen Gemischs anfällt, kann dabei direkt als Dispersion weiter verarbeitet werden, oder aber als Makroinitiator für die weitere Umsetzung gemäß Stufe (ii), wie weiter unten hierin definiert, eingesetzt werden. Ferner ist es

möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Feststoff zu isolieren und dann weiter umzusetzen oder einer Anwendung zuzuführen.

Dabei kann in der Umsetzung gemäß Stufe (ii) mindestens ein frei wählbares, radikalisch homo- oder copolymerisierbares Monomer (b) umgesetzt werden.

- 5 Dabei kann Monomer (b) gleich oder verschieden sein vom in der Stufe (i) eingesetzten Monomer (a). Die Auswahl des Monomers (b) erfolgt prinzipiell nach der gewünschten Struktur des in Stufe (ii) hergestellten Polymers und damit in Abhängigkeit von der angestrebten Verwendung dieses Polymers.

- Im einzelnen sind folgenden, vorzugsweise einzusetzende Monomere (b) zu
10 nennen:

- Monomere (b) werden vorzugsweise ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalzen und/oder Ammoniumsalzen, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure,
- 15 Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinyllessigsäure, weiterhin monoethylenisch ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, deren Halbester, Anhydride, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid;
- 20 weiterhin Sulfonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acryl-amido-2-methylpropan-sulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder Methacrylsäure-3-sulfopropylester, weiterhin Phosphonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere,
- 25 beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidoethylpropanphosphonsäure, C₁- bis C₂₀-Alkyl- und Hydroxialkylester von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropyl-
- 30 acrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropyl-

methacrylat, weiterhin (Meth)Acrylester von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen, die mit 2 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen hiervon umgesetzt sind; weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren oder C₄- bis C₈-
5 Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methyacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder
10 Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylamidoalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat, weiterhin Vinylester wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach
15 der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinylverbindungen, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Vinylether von C₁- bis C₁₈-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie
20 Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, Styrol oder dessen Derivate wie alpha-Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien; Monomere, die Amino- oder Iminogruppen aufweisen wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Allylamin, Monomere, die quaternäre Ammoniumgruppen tragen, z.B. vorliegend
25 als Salze wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure erhalten werden, oder in quaternisierter Form (Beispiele geeigneter Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat-
30 hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methylchlorid, Dimethylaminoethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat,

Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze; Monomere, bei denen die Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt werden, wie beispielsweise N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid.

- 5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers (B), das umfaßt:

Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart mindestens einem radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).

- 10 Die Umsetzung gemäß Stufe (ii) wird prinzipiell nach den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei geeignete Lösungsmittel anwesend sein können.

- Dabei können die Stufen (i) und (ii) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden, wobei dann selbstverständlich zunächst Stufe (i) und anschließend Stufe
15 (ii) durchgeführt wird. Darüber hinaus können jedoch die Stufen (i) und (ii) auch in einem Reaktor nacheinander, d.h. zunächst wird die Verbindung der Formel (I) mit mindestens einem Monomer (a) vollständig oder teilweise in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung bzw. der gewünschten Eigenschaften,
20 umgesetzt und anschließend mindestens ein Monomer (b) zugegeben und radikalisch polymerisiert oder aber von Anfang an ein Monomerengemisch umfassend mindestens ein Monomer (a) und mindestens ein Monomer (b) eingesetzt und mit der Verbindung (I) zur Reaktion gebracht. Dabei wird angenommen, daß die Verbindung (I) zunächst mit dem mindestens einen
25 Monomeren (a) reagiert und anschließend das daraus gebildete Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem Monomeren (b) reagiert.

Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfindungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie

Gradienten(Co)Polymere, sternförmige Polymere, Pfropf-Copolymere und verzweigte (Co)Polymere herzustellen.

Wie sich aus obigem ergibt, betrifft die vorliegende Erfindung auch das Polymer (B) an sich, das durch das oben definierte Verfahren herstellbar ist. Dabei wird die
5 erfindungsgemäße Umsetzung vorzugsweise so durchgeführt, daß ein Polymer (B) erhalten wird, das Blockstruktur aufweist. Dabei ist es erfindungsgemäß zum ersten Mal möglich, in einfacher Weise unter Verwendung einer einfach zugänglichen Verbindung (I) Blockcopolymere bereitzustellen, die z.B. einen hydrophilen Block, wie z.B. einen (Meth)acrylsäure- oder einen C₁₋₄-
10 Alkyl(meth)acrylat-Block und einen weiteren, vorzugsweise hydrophoben Polymer-Block, wie z.B. einen Block auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren, wie z.B. Styrol oder substituierten Styrolen, sowie nicht-aromatischen Vinylverbindungen, wie z.B. Vinylacetat, sowie höhere (> C₄) Alkyl(meth)acrylate aufweisen.

15 Ferner sind erfindungsgemäß auch Polymere der folgenden Struktur herstellbar:

Poly((meth)acrylsäure-stat-(meth)acrylat-b-(styrol-stat-(meth)acrylat)), wobei der Begriff „(meth)acrylat“, Alkylester der Methacrylsäure und Acrylsäure bezeichnet.

Im einzelnen sind die folgenden, neuen Blockcopolymere zu nennen:

20 Poly(acrylsäure-b-styrol), Poly(methylmethacrylat-b-styrol), Poly(methacrylsäure-b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylpyrrolidon), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylformamid), Poly(methacrylsäuremethylester-b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril)), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(methylmeth-
25 acrylat-b-styrol-b-methylmethacrylat-b-styrol), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol).

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wäßriges Gemisch, umfassend das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt (A), das erfindungsgemäße Polymer (B) oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

Insbesondere läßt sich das wäßrige Gemisch, das das Umsetzungsprodukt (A) enthält, als Primärdispersion verwenden. Das Umsetzungsprodukt (A) bzw. das Polymer (B) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon werden können entsprechend dem Einsatzgebiet in hierfür geeigneter Form, insbesondere in Polymerdispersionen, verwendet werden.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

10 Synthese von Poly(acrylsäure-b-styrol)

224 g Wasser und 15,4 g 25%-iger Ammoniak wurden auf 90 °C erhitzt. Durch 2 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 30 Minuten parallel 3 g 1,1-Diphenylethylen in 45 g Acrylsäure gelöst und 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g Wasser gelöst, zugetropft. Der Ansatz wurde insgesamt 4 Stunden auf 90 °C gehalten.

101 g dieses Ansatzes wurde mit 25 g Wasser, 40 ml 25%-iger Ammoniak-Lösung und 38 g Styrol versetzt und anschließend 13 Stunden bei 90 °C gehalten.

Man erhielt ein weißes wasserquellbares Polymer.

20 Beispiel 2

Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)

125 g 25%-iger Ammoniak-Lösung in 125 g Wasser wurden vorgelegt und das Ölbad auf 90 °C gehalten. Durch 2 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 60 Minuten parallel 6 g 1,1-Diphenylethylen in 125 g Methylmethacrylat gelöst und 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g Wasser gelöst, zugetropft. Anschließend wurden noch einmal 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g

- 14 -

Wasser gelöst, innerhalb einer Stunde zugetropft. Der Ansatz wurde dann noch eine weitere Stunde bei 90 °C gehalten.

Zu diesem Ansatz wurden noch 65 g Styrol gegeben und die Ölbadtemperatur auf 100 °C erhöht. Nach 4 Stunden erhielt man ein weißes wasserquellbares Polymer mit $M_w=15.000$ g/mol und einer Polydispersität von 1,5. Durch Elektronenmikroskopie wurde die Blockstruktur nachgewiesen.

Beispiel 3

Synthese von Poly(methacrylsäure-b-hydroxyethylacrylat)

10 112 g Wasser und 112 g 25%-iger Ammoniak-Lösung wurden vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat in 45 g Wasser gelöst innerhalb von 30 Minuten und 6 g 1,1-Diphenylethylen in 107,5 g Methacrylsäure gelöst schnell zugetropft.

Anschließend wurden noch einmal 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat in 45 g Wasser gelöst innerhalb von 30 Minuten zugetropft.

Nach der Zugabe wurde der Ansatz noch 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

Anschließend wurde 1 mol Hydroxyethylacrylat zugegeben und der Ansatz 5 Stunden bei 85 °C gehalten.

Man erhielt ein wasserlösliches Polymer.

20

Beispiel 4

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylpyrrolidon)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst und in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb

- 15 -

von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 20,4 g N-Vinylpyrrolidon gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

5

Beispiel 5

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylformamid)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und
10 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g N-
15 Vinylformamid gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Beispiel 6

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-hydroxyethylacrylat)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden
20 parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

25 Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g Hydroxyethylacrylat gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Beispiel 7

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril))

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und
5 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 17,2 g Styrol und 1 g
10 Acrylnitril zugegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 7.100$ g/mol und einer Polydispersität von 2,7.

Beispiel 8

Synthese von Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat)

15 360 g Wasser wurde vorgelegt und das Ölbad auf 90 °C erhitzt. Durch 3 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 180 Minuten parallel 11,1 g 1,1-Diphenylethylen in 256 g n-Butylacrylat gelöst und 10,7 g Natriumperoxodisulfat in 100 g Wasser gelöst, zugetropft und innerhalb von 120 Minuten 2,3 g Natriumhydroxid, gelöst in 100 g Wasser. Das Ölbad wurde insgesamt 6 Stunden
20 auf 90 °C gehalten.

Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurden zum verbleibenden Polymer 138 g Styrol zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115 °C gehalten.

Anschließend wurden 169 g n-Butylacrylat zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115 °C gehalten.

25 Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 366.000$ g/mol und einer Polydispersität von 2,6.

Beispiel 9

Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)

180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus
3 Tropftrichter 3 g cis-Stilben gelöst in 50 g Methylmethacrylat und 5 g 25%-ige
5 Ammoniak-Lösung gelöst in 50 g Wasser in 60 Minuten zugetropft und 5,1 g
Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 50 g Wasser in 90 Minuten zugetropft.

Anschließend hielt man den Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90 °C. Man
erhielt ein Polymer mit $M_w = 54.200$ g/mol und einer Polydispersität von 2,4.

70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115 °C erhitzt und 50
10 g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 207.000$ g/mol und einer Polydispersität von
3,1.

Beispiel 10

15 Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)

180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus
3 Tropftrichter 3 g trans-Stilben gelöst in 50 g Methylmethacrylat und 5 g 25%-
ige Ammoniak-Lösung gelöst in 50 g Wasser in 60 Minuten zugetropft und 5,1 g
Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 50 g Wasser in 90 Minuten zugetropft.

20 Anschließend hielt man den Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90 °C. Man
erhielt ein Polymer mit $M_w = 46.800$ g/mol und einer Polydispersität von 2,9.

70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115 °C erhitzt und 50
g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 207.000$ g/mol und einer Polydispersität von
25 4,2.

Beispiel 11

Synthese von Polymethacrylsäuremethylester (nur 1. Stufe)

180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus
3 Tropftrichter 5 g 4,4-Vinylidenbis(N,N-dimethylanilin) gelöst in 100 g
5 Methacrylsäuremethylester und 4,6 g 25%-ige Ammoniak-Lösung gelöst in 100 g
Wasser innerhalb von 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat
gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft.

Den Ansatz wurde weitere 4 Stunden auf 90 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 2.150$ g/mol und einer Polydispersität von 1,2.

10

Beispiel 12

In einem Reaktionsgefäß wurden 52,56 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C
aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90 °C drei
separate Zuläufe parallel und gleichmäßig zudosiert. Zulauf 1 bestand aus 10,18 g
15 Acrylsäure, 18,35 g Methylmethacrylat und 1,49 g Diphenylethylen. Als Zulauf 2
wurden 9,9 g einer 25 Gew.-%-igen Ammoniak-Lösung zugegeben. Zulauf 3
bestand aus einer Lösung von 2,25 g Ammoniumperoxodisulfat in 5,25 g VE-
Wasser. Zuläufe I und II wurden innerhalb von 1 Stunde zudosiert, Zulauf III
wurde innerhalb von 1,25 Stunden zudosiert. Nach Beenden der Zugabe schloß
20 sich eine 4-stündige Nachpolymerisationsphase unter Kühlung an. Die erhaltene
micellare Lösung wies einen Festkörpergehalt von 33 Gew.-% auf.

Beispiel 13

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 12 hergestellten Produkts in 51,62 g VE-
25 Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90 °C erwärmt.
Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 16,19 g n-Butylmethacrylat, 14,21
g Styrol und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb

von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von 42 Gew.-% auf.

Beispiel 14

5 In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 906,0 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90 °C drei separate Zulaufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Zulauf I bestand aus 457,6 g Ethylacrylat, 215,3 g Acrylsäure und 20,2 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 40,4 g Ammoniumperoxodisulfat
10 in 94,2 g VE-Wasser. Zulauf III war zusammengesetzt aus 133,2 g Dimethylethanolamin und 133,2 g VE-Wasser. Nach beendeter Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90 °C an. Man erhielt eine leicht orange, klare Lösung, die einen pH-Wert von 5,2, eine Viskosität von 5,2 dPas, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, bei 130 °C) von 40,3 % und eine
15 alkoholisch bestimmte Säurezahl von 246 mg KOH/g Substanz aufwies.

Beispiel 15

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 800,0 g der in Beispiel 14 hergestellten wäßrigen Lösung vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Dazu wurde innerhalb von 30
20 Minuten eine Lösung bestehend aus 83,2 g Ethylacrylat, 67,2 g n-Butylacrylat, 80,0 g Styrol und 89,6 g Hydroxypropylmethacrylat dosiert und nach beendeter Zugabe 5 Stunden bei 90 °C thermolysiert. Man erhielt eine leicht orange Lösung, die einen pH-Wert von 5,3, eine Viskosität von 8,4 dPas, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, bei 130 °C) von 39,7 % und eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von
25 133 mg KOH/g Substanz aufwies.

Beispiel 16

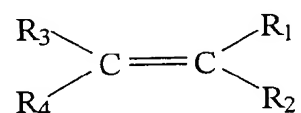
- In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 528,7 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90° drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert.
- 5 Zulauf I bestand aus 106,2 g MA-13, 378,1 g n-Butylmethacrylat, 159,3 g Styrol, 54,5 g Acrylsäure, 332,4 g Methylmethacrylat und 31,9 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 42,5 g Ammoniumperoxodisulfat in 170 g VE-Wasser. Zulauf III enthielt 51,61 g Dimethylethanolamin. Nach beendeter Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90 °C an. Nach dem
- 10 Abkühlen erhielt man eine weiße Dispersion, die einen pH-Wert von 5,5, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, 130 °C) von 41 %, eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 58 mg KOH/g Substanz und eine Viskosität von 0,9 dPas (23 °C, Kegel/Platte) aufwies. Das Molekulargewicht wurde mittels GPC gegen Polystyrol als Standard bestimmt und betrug M_n 4406 g/mol, M_w 8603 g/mol,
- 15 Polydispersität 1,95.

MA-13: Methacrylsäureester 13.0 Röhm

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die
5 folgende Stufe (i) umfaßt:

(ii) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktions-
gemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares
Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen
10 Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel



wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff,
einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest,
Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen
15 substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,
mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen
unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen
Kohlenwasserstoffrest darstellen,

in wäßriger Phase.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktion in Gegenwart mindestens
einer Base durchgeführt wird.

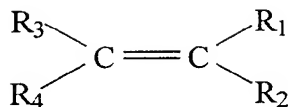
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindung (I)
25 Diphenylethylen, ein Alkoxydiphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-

Vinylidenbis(N,N-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(1-aminobenzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Monomer (a) ein
5 hydrophiles Monomer, ein Gemisch umfassend mindestens zwei hydrophile Monomere oder ein Gemisch umfassend mindestens ein hydrophiles und mindestens ein hydrophobes Monomer eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die niedermolekulare
10 Base NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Polymers (B), das umfaßt:
15
(iii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).
- 20 7. Umsetzungsprodukt (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:

(i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktions-
gemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbaren
25 Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel

- 23 -



wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

in wässriger Phase.

10

8. Polymer B, das durch ein Verfahren umfassend die Stufe (ii) herstellbar ist:

- (ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).

15

9. Wässriges Gemisch umfassend ein Umsetzungsprodukt (A) gemäß Anspruch 7 oder ein Polymer (B) gemäß Anspruch 8 oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

20

10. Verwendung eines wässrigen Gemischs enthaltend das Umsetzungsprodukt (A) oder das Polymer B oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon als Dispersion.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9713792 A	17-04-1997	AU 7079896 A BR 9611112 A CN 1198749 A EP 0853634 A JP 11513429 T PL 326029 A	30-04-1997 13-07-1999 11-11-1998 22-07-1998 16-11-1999 17-08-1998
WO 9322351 A	11-11-1993	US 5264530 A AU 673173 B AU 4230993 A AU 4231093 A BR 9306411 A BR 9306420 A CA 2134868 A CA 2134870 A EP 0638097 A IL 105457 A JP 2897846 B JP 7506392 T JP 7506393 T KR 161999 B NZ 252517 A NZ 252518 A WO 9322355 A US 5371151 A US 5362826 A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994
EP 0597747 A	18-05-1994	FR 2697840 A AT 133940 T DE 69301524 D DE 69301524 T DK 597747 T ES 2084470 T FI 934953 A GR 3019701 T US 5395903 A	13-05-1994 15-02-1996 21-03-1996 19-09-1996 11-03-1996 01-05-1996 11-05-1994 31-07-1996 07-03-1995
WO 9322355 A	11-11-1993	US 5264530 A AU 673173 B AU 4230993 A AU 4231093 A BR 9306411 A BR 9306420 A CA 2134868 A CA 2134870 A EP 0638097 A IL 105457 A JP 2897846 B JP 7506392 T JP 7506393 T KR 161999 B NZ 252517 A NZ 252518 A WO 9322351 A US 5371151 A US 5362826 A IL 105650 A MX 9302988 A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994 16-10-1996 01-12-1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/10015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/38 C08F220/18 C08F220/10 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 13792 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ;DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU); THANG) 17 April 1997 (1997-04-17) * page 11, line 20-25 combination (Ij); example 7,9; page 3, line 5-page 6, line 1; page 21, line 4; page 1, line 17-26; page 7, line 5-30 * page 8, line 9 -page 12, line 25; table 9	1,2,4-10
X	WO 93 22351 A (DU PONT) 11 November 1993 (1993-11-11) cited in the application	1,2,4,5, 7,9,10
Y	* page 3, line 12-33; page 5 line 23-30; page 27, line 6; page 4, line 26-31; page 12, line 21-page 13, line 24; page 9, line 16-page 11, line 2; page 8, line 8-9*	6,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2000

Date of mailing of the international search report

16/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/10015

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 May 1994 (1994-05-18)	1,4,7,9, 10
Y	* page 1, line 41-56; page 3, line 24-33; page 4, line 6-11; page 4, line 29-32 *	6,8
X	---- WO 93 22355 A (DU PONT) 11 November 1993 (1993-11-11) cited in the application * page 5, line 30-page 6, line 4 ; page 4, line 34-page 5, line 15; page 3, line 20-page 4, line 5; page 12, line 27-page 13, line 30; page 10, line 27-page 11, line 6; page 8, line 14 * page 32, line 6	1,2,4,5, 7,9,10
Y	---- WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 May 1996 (1996-05-23) * page 1, line 29-page 4, line 10; example 1-9 * page 8, line 13-15; claims 1-10	6,8
Y	---- EP 0 218 436 A (DU PONT) 15 April 1987 (1987-04-15) * claims 1-5; page 6, line 8 *	6,8
X	---- WO 91 06535 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 16 May 1991 (1991-05-16) * page 7, line 35-40 combination (Ie) ; page 2, line 11-page 3, line 7; page 4, line 16-18; page 8, line 4 *	1,4,7,9, 10
X	---- US 5 385 996 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 31 January 1995 (1995-01-31) * example 47; column 3, line 18- column 5, line 30; column 5, line 45-54; column 1, line 40-62 *	1,2,4-10
X	---- WO 95 12568 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ; RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU);) 11 May 1995 (1995-05-11) * page 2, line 3-14; page 2, line 23-27; page 11, line 1-17; page 11, line 29-30 *	1,4,7,9, 10
A	---- EP 0 732 359 A (BASF AG) 18 September 1996 (1996-09-18) abstract	3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9322355 A		US 5773534 A	30-06-1998
WO 9615157 A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
		BR 9510336 A	02-06-1998
		CA 2205030 A	23-05-1996
		EP 0791016 A	27-08-1997
		JP 10508885 T	02-09-1998
EP 0218436 A	15-04-1987	US 4656226 A	07-04-1987
		AT 69057 T	15-11-1991
		AU 584848 B	01-06-1989
		AU 6325986 A	02-04-1987
		BR 8604644 A	09-06-1987
		CA 1247272 A	20-12-1988
		DE 3682251 A	05-12-1991
		DK 463086 A	31-03-1987
		ES 2002014 A	01-07-1988
		HK 28192 A	24-04-1992
		JP 1958714 C	10-08-1995
		JP 6092473 B	16-11-1994
		JP 62081459 A	14-04-1987
		KR 9508518 B	31-07-1995
		MX 164882 B	29-09-1992
		NO 863873 A, B,	31-03-1987
		SG 101791 G	17-01-1992
		ZA 8607454 A	25-05-1988
WO 9106535 A	16-05-1991	AT 154343 T	15-06-1997
		AU 6616990 A	31-05-1991
		DE 69030925 D	17-07-1997
		DE 69030925 T	29-01-1998
		EP 0500575 A	02-09-1992
		US 5698648 A	16-12-1997
US 5385996 A	31-01-1995	US 5874511 A	23-02-1999
		US 5932675 A	03-08-1999
		AT 129719 T	15-11-1995
		AU 605534 B	17-01-1991
		AU 8339687 A	30-06-1988
		WO 8804304 A	16-06-1988
		DE 3751581 D	07-12-1995
		DE 3751581 T	13-06-1996
		EP 0333758 A	27-09-1989
		JP 2501486 T	24-05-1990
		JP 2780716 B	30-07-1998
WO 9512568 A	11-05-1995	AU 688403 B	12-03-1998
		AU 8054494 A	23-05-1995
		BR 9408154 A	05-08-1997
		CA 2175655 A	11-05-1995
		CN 1138320 A	18-12-1996
		EP 0729449 A	04-09-1996
		JP 9510181 T	14-10-1997
		NZ 275060 A	24-06-1997
		US 5977278 A	02-11-1999
		US 5773543 A	30-06-1998
		ZA 9408673 A	04-07-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/10015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732359 A	18-09-1996	DE 19508935 A JP 8311279 A	19-09-1996 26-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F2/38 C08F220/18 C08F220/10 C08F293/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 13792 A (COMM SCIENT IND RES ORG ;DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU); THANG) 17. April 1997 (1997-04-17) * Seite 11, Zeile 20-25 Verbindung (Ij) ; Beispiele 7, 9 ; Seite 3, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 1 ; Seite 21, Zeile 4 ; Seite 1, Zeile 17-26 ; Seite 7, Zeile 5-30 * Seite 8, Zeile 9 -Seite 12, Zeile 25; Tabelle 9 --- -/--	1,2,4-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hammond, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 22351 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt	1,2,4,5, 7,9,10
Y	* Seite 3, Zeile 12-33 ; Seite 5, Zeile 23-30 ; Seite 27, Zeile 6 ; Seite 4, Zeile 26-31 ; Seite 12, Zeile 21 - Seite 13, Zeile 24 ; Seite 9, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 2 ; Seite 8, Zeile 8-9 *	6,8

X	EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18. Mai 1994 (1994-05-18)	1,4,7,9, 10
Y	* Seite 1, Zeile 41-56 ; Seite 3, Zeile 24-33 ; Seite 4, Zeile 6-11 ; Seite 4, Zeile 29-32 *	6,8

X	WO 93 22355 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt	1,2,4,5, 7,9,10
	* Seite 5, Zeile 30-Seite 6, Zeile 4 ; Seite 4, Zeile 34-Seite 5, Zeile 15 ; Seite 3, Zeile 20-Seite 4, Zeile 5 ; Seite 12, Zeile 27-Seite 13, Zeile 30 ; Seite 10, Zeile 27-Seite 11, Zeile 6 ; Seite 8, Zeile 14* Seite 32, Zeile 6	

Y	WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU) ; MOAD GRAEME (AU) ; MOAD CAT) 23. Mai 1996 (1996-05-23)	6,8
	* Seite 1, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 10 ; Beispiele 1-9 * Seite 8, Zeile 13-15 ; Ansprüche 1-10	

Y	EP 0 218 436 A (DU PONT) 15. April 1987 (1987-04-15)	6,8
	* Ansprüche 1-5 ; Seite 6, Zeile 8 *	

X	WO 91 06535 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 16. Mai 1991 (1991-05-16)	1,4,7,9, 10
	* Seite 7, Zeile 35-40 Verbindung (Ie) ; Seite 2, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 7 ; Seite 4, Zeile 16-18 ; Seite 8, Zeile 4 *	

X	US 5 385 996 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 31. Januar 1995 (1995-01-31)	1,2,4-10
	* Beispiel 47 ; Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 5, Zeile 30 ; Spalte 5, Zeile 45-54 ; Spalte 1, Zeile 40-62 *	

-/--		

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 12568 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ; RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU);) 11. Mai 1995 (1995-05-11) * Site 2, Zeile 3-14 ; Seite 2, Zeile 23-27 ; Seite 11, Zeile 1-17 ; Seite 11, Zeile 29-30 *	1,4,7,9, 10
A	EP 0 732 359 A (BASF AG) 18. September 1996 (1996-09-18) Zusammenfassung	3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9713792 A	17-04-1997	AU 7079896 A BR 9611112 A CN 1198749 A EP 0853634 A JP 11513429 T PL 326029 A	30-04-1997 13-07-1999 11-11-1998 22-07-1998 16-11-1999 17-08-1998
WO 9322351 A	11-11-1993	US 5264530 A AU 673173 B AU 4230993 A AU 4231093 A BR 9306411 A BR 9306420 A CA 2134868 A CA 2134870 A EP 0638097 A IL 105457 A JP 2897846 B JP 7506392 T JP 7506393 T KR 161999 B NZ 252517 A NZ 252518 A WO 9322355 A US 5371151 A US 5362826 A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994
EP 0597747 A	18-05-1994	FR 2697840 A AT 133940 T DE 69301524 D DE 69301524 T DK 597747 T ES 2084470 T FI 934953 A GR 3019701 T US 5395903 A	13-05-1994 15-02-1996 21-03-1996 19-09-1996 11-03-1996 01-05-1996 11-05-1994 31-07-1996 07-03-1995
WO 9322355 A	11-11-1993	US 5264530 A AU 673173 B AU 4230993 A AU 4231093 A BR 9306411 A BR 9306420 A CA 2134868 A CA 2134870 A EP 0638097 A IL 105457 A JP 2897846 B JP 7506392 T JP 7506393 T KR 161999 B NZ 252517 A NZ 252518 A WO 9322351 A US 5371151 A US 5362826 A IL 105650 A MX 9302988 A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994 16-10-1996 01-12-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9322355 A		US 5773534 A	30-06-1998
WO 9615157 A	23-05-1996	AU 4103596 A	06-06-1996
		BR 9510336 A	02-06-1998
		CA 2205030 A	23-05-1996
		EP 0791016 A	27-08-1997
		JP 10508885 T	02-09-1998
EP 0218436 A	15-04-1987	US 4656226 A	07-04-1987
		AT 69057 T	15-11-1991
		AU 584848 B	01-06-1989
		AU 6325986 A	02-04-1987
		BR 8604644 A	09-06-1987
		CA 1247272 A	20-12-1988
		DE 3682251 A	05-12-1991
		DK 463086 A	31-03-1987
		ES 2002014 A	01-07-1988
		HK 28192 A	24-04-1992
		JP 1958714 C	10-08-1995
		JP 6092473 B	16-11-1994
		JP 62081459 A	14-04-1987
		KR 9508518 B	31-07-1995
		MX 164882 B	29-09-1992
		NO 863873 A, B,	31-03-1987
		SG 101791 G	17-01-1992
		ZA 8607454 A	25-05-1988
WO 9106535 A	16-05-1991	AT 154343 T	15-06-1997
		AU 6616990 A	31-05-1991
		DE 69030925 D	17-07-1997
		DE 69030925 T	29-01-1998
		EP 0500575 A	02-09-1992
		US 5698648 A	16-12-1997
US 5385996 A	31-01-1995	US 5874511 A	23-02-1999
		US 5932675 A	03-08-1999
		AT 129719 T	15-11-1995
		AU 605534 B	17-01-1991
		AU 8339687 A	30-06-1988
		WO 8804304 A	16-06-1988
		DE 3751581 D	07-12-1995
		DE 3751581 T	13-06-1996
		EP 0333758 A	27-09-1989
		JP 2501486 T	24-05-1990
		JP 2780716 B	30-07-1998
WO 9512568 A	11-05-1995	AU 688403 B	12-03-1998
		AU 8054494 A	23-05-1995
		BR 9408154 A	05-08-1997
		CA 2175655 A	11-05-1995
		CN 1138320 A	18-12-1996
		EP 0729449 A	04-09-1996
		JP 9510181 T	14-10-1997
		NZ 275060 A	24-06-1997
		US 5977278 A	02-11-1999
		US 5773543 A	30-06-1998
		ZA 9408673 A	04-07-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10015

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0732359 A	18-09-1996	DE 19508935 A	19-09-1996
		JP 8311279 A	26-11-1996